

(19)  Canadian Intellectual Property Office
An Agency of Industry Canada

Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

(11) CA 2 270 771 (13) A1

(40) 30.10.2000
(43) 30.10.2000

(12)

(21) 2 270 771

(51) Int. Cl. 6: H01M 4/24

(22) 30.04.1999

(71) HYDRO-QUEBEC,
9-75 boulevard Rene-Levesque
ouest, MONTREAL, Q1 (CA).

SIMONEAU, Martin (CA).
BESNER, Simon (CA).
RAVET, Nathalie (CA).
VALLÉE, Alain (CA).

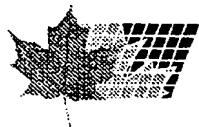
(72) ARMAND, MICHEL (CA).

(74) SWABEY OGILVY RENAULT

(54) NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE PRESENTANT UNE CONDUCTIVITE DE SURFACE ELEVEE
(54) NEW ELECTRODE MATERIALS WITH HIGH SURFACE CONDUCTIVITY

(57)

La présente invention concerne La présente invention concerne les matériaux d'électrode capables de réaction redox par échange d'ions alcalins et d'électrons avec un électrolyte. Les applications sont dans le domaine des générateurs électrochimiques (batteries) primaires ou secondaires, les supercapacités et les systèmes de modulation de la lumière de type supercapacité.



(12)(19)(CA) **Demande-Application**

(21)(A1) **2,270,771**
(22) 1999/04/30
(43) 2000/10/30

(72) RAVET, Nathalie, CA
(72) BESNER, Simon, CA
(72) SIMONEAU, Martin, CA
(72) VALLEE, Alain, CA
(72) ARMAND, MICHEL, CA
(71) HYDRO-QUEBEC, CA

(51) Int.Cl.⁶ H01M 4/24

(54) **NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE PRESENTANT UNE
CONDUCTIVITE DE SURFACE ELEVEE**

(54) **NEW ELECTRODE MATERIALS WITH HIGH SURFACE
CONDUCTIVITY**

(57) La présente invention concerne La présente invention concerne les matériaux d'électrode capables de réaction redox par échange d'ions alcalins et d'électrons avec un électrolyte. Les applications sont dans le domaine des générateurs électrochimiques (batteries) primaires ou secondaires, les supercapacités et les systèmes de modulation de la lumière de type supercapacité.



Industry Canada Industry Canada

- 20 -

ABRÉGÉ

La présente invention concerne la présente invention concerne les matériaux d'électrode capables de réaction redox par échange d'ions alcalins et d'électrons avec un électrolyte. Les applications sont dans le domaine des générateurs électrochimiques (batteries) primaires ou secondaires, les supercapacités et les systèmes de modulation de la lumière de type supercapacité.

- 1 -

TITRE

Nouveaux matériaux d'électrode présentant une conductivité de surface élevée

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne les matériaux d'électrode capables de réaction rédox par échange d'ions alcalins et d'électrons avec un électrolyte. Les applications sont dans le domaine des générateurs électrochimiques (batteries) primaires ou secondaires, les supercapacités et les systèmes de modulation de la lumière de type supercapacité.

10 ART ANTÉRIEUR

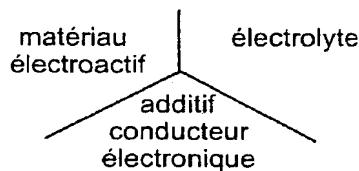
On connaît les composés d'insertion (ci-après appelés aussi matériaux électroactifs ou matériaux rédox) dont le fonctionnement est basé sur l'échange d'ions alcalins, en particulier les ions lithium, et des électrons de valence d'un élément de transition de manière à assurer la neutralité dans la matrice solide. Le maintien partiel ou 15 total de l'intégrité structurale du matériau permet la réversibilité de la réaction. Il est aussi possible d'effectuer des réactions en phase solide en mettant en jeu la scission réversible de liaisons soufre-soufre ou les réactions rédox intervenant dans la transformation de structures organiques aromatiques en formes quinoniques, en particulier dans le polymères conjugués.

20

Les matériaux d'insertion sont les ingrédients actifs des réactions électrochimiques utilisés en particulier dans les générateurs électrochimiques, les supercapacités ou les systèmes de modulation de la transmission de la lumière (électrochromes).

La progression de la réaction d'échange ions-électrons requiert l'existence au sein du matériau d'insertion d'une double conductivité, simultanément par les électrons et les ions, en particulier les ions lithium, l'un ou l'autre de ces types de conductivité étant éventuellement trop faible pour assurer des cinétiques d'échanges requises pour l'utilisation de ces matériaux, en particulier pour les générateurs électrochimiques ou les supercapacités. Une solution à ce problème est obtenue partiellement par l'utilisation d'électrodes dites "composites", dans lesquelles le matériau d'électrode est dispersé dans une matrice contenant l'électrolyte et un liant polymère. Dans le cas où l'électrolyte est un électrolyte polymère ou un gel fonctionnant en l'absence de solvant, le rôle de liant mécanique est assuré directement par ce matériau. Par gel, on entend une matrice polymère, elle-même solvatante ou non, retenant un liquide polaire et un sol de manière à conférer à l'ensemble les propriétés mécaniques d'un solide tout en retenant au moins une partie de la conductivité du liquide polaire. Un électrolyte liquide et le matériau d'électrode peuvent aussi être maintenus en contact par une faible fraction d'un liant polymère inert, c'est-à-dire n'interagissant pas avec le solvant. Par l'un quelconque des moyens précités, chaque grain de matériau d'électrode est entouré d'électrolyte capable d'amener les ions en contact direct avec la quasi-totalité de la surface du matériau d'électrode. Pour faciliter les échanges électroniques, il est, selon l'art antérieur, habituel d'ajouter à l'un des mélanges précités du matériau électrode et de l'électrolyte, des particules d'un matériau conducteur à l'état très divisé. Généralement, le choix se porte sur les matériaux carbonés, et tout spécialement sur les noirs d'acétylène (Shawinigan ou Ketjenblack®). Cependant, les fractions volumiques utilisées sont faibles car ce type de matériau modifie fortement la rhéologie des polymères avec pour résultat une porosité

excessive et une perte d'efficacité du fonctionnement de l'électrode composite, aussi bien en termes de fraction de la capacité utilisable que de la cinétique, i.e., de la puissance disponible. Aux faibles taux utilisés, les grains de carbone se structurent en chaînes, et les points de contact avec le matériau d'électrode proprement dit sont extrêmement réduits. 5 (voir dessin). Cette configuration a pour conséquence une mauvaise répartition du potentiel électrique au sein du matériau électroactif. En particulier, des surconcentrations ou des appauvrissements peuvent apparaître aux points de jonction triple:



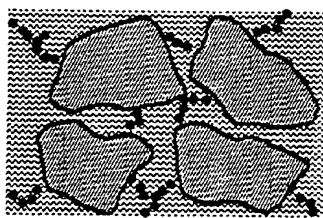
10

Ces variations anormales de la concentration locale en ions mobiles et les gradients résultant à l'intérieur du matériau électroactif sont très préjudiciables à la réversibilité du fonctionnement de l'électrode sur un nombre de cycle élevés. Ces contraintes, ou stress, chimiques et mécaniques se traduisent au niveau microscopique par 15 une désintégration des grains de matériau électroactif, dont une partie est susceptible de perdre le contact avec les grains de carbone et de devenir ainsi inactifs électrochimiquement. La structure du matériau peut aussi être détruite, avec l'apparition de nouvelles phases et relargage éventuel des ions de métal de transition dans l'électrolyte. Ces phénomènes nuisibles apparaissent d'autant plus facilement lorsque la densité de 20 courant ou la puissance demandée à l'électrode est plus grande.

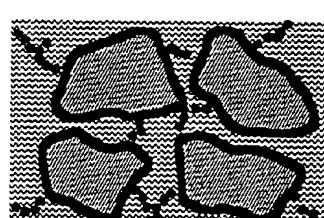
DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

- 4 -

La présente invention permet la réalisation de matériaux d'électrode de compositions extrêmement variées dont la caractéristique est d'être revêtus en surface, ou sur la plus grande partie de la surface, d'un revêtement uniforme de matériau carboné conducteur déposé par voie chimique. La présence dans les composés de l'invention d'un revêtement uniforme en comparaison du contact ponctuel obtenu avec les poudres de carbone ou d'autres additifs conducteurs de l'art antérieur permet une distribution régulière du champ électrique à la surface des grains du matériau électroactif et les gradients de concentration des ions sont diminués considérablement. Cette meilleure distribution de la réaction électrochimique à la surface des particules permet d'une part de préserver l'intégrité structurale du matériau, et d'autre part améliore la cinétique, en terme de densité de courant et de puissance disponible à l'électrode, du fait de la plus grande surface offerte.



a)



b)

15

Le schéma 1 illustre la différence entre un électrode classique selon l'art antérieur (a) et une électrode selon l'invention dont les particules de matériau électroactif sont recouvertes d'un revêtement carboné (b)

Par matériau carboné, on entend un polymère contenant majoritairement du carbone, de 60 à 100% molaire, et possédant une conductivité électronique supérieure à 10^{-5} Scm⁻¹ à température ordinaire, de préférence supérieure à 10^{-3} Scm⁻¹. Les autres éléments présents peuvent être l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et n'interférant pas avec l'incertitude chimique propre au carbone.

L'amélioration de la conductivité à la surface des grains obtenue par le revêtement de matériau carboné permet le fonctionnement satisfaisant d'électrodes contenant des matériaux électroactifs dont la conductivité électronique est insuffisante pour obtenir des performances acceptables. Le choix des structures ou mélanges de phases possédant des propriétés rédox mais dont la conductivité électronique est trop faible est beaucoup plus large que celui des composés de l'art antérieur, de type oxyde mixte de métaux de transition et de lithium. Il est en particulier possible d'inclure dans les structures rédox des éléments choisis parmi les non métaux (métalloïdes), tels que le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, le silicium, le germanium dont l'électronégativité plus grande permet de moduler le potentiel rédox des éléments de transition, mais au dépens de la conductivité électronique. Un effet similaire est obtenu par une substitution partielle ou totale des atomes d'oxygène par le fluor ou l'azote.

Les matériaux rédox sont ainsi décrits par la formule générale $A_xM_mZ_nO_pN_qF_r$ dans laquelle:

A est un métal alcalin choisi parmi Li, Na, K;

M est un métal de transition;

Z est un non-métal choisi parmi S, Se, P, As, Si, Ge, Sn;

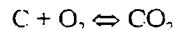
O est l'oxygène;

N est l'azote et F est le fluor, ces derniers éléments pouvant se substituer à l'oxygène dans l'oxyde complexe du fait des rayons ioniques voisins des ions F^- , O^{2-} et N^{3-} ; et les coefficients a , m , z , o , n , $f \geq 0$ étant choisis de manière à assurer l'électroneutralité.

5

Le revêtement carboné peut être déposé par différentes techniques, qui font partie intégrale de l'invention. Une méthode préférée consiste à pyrolyser une matière organique, de préférence riche en carbone, en présence du matériau rédox. Sont particulièrement avantageux les mésomolécules et polymères susceptibles de former 10 facilement, soit mécaniquement, soit par imprégnation à partir d'une solution ou par polymérisation *in situ*, une couche uniforme à la surface des grain de matériaux rédox, donnant par pyrolyse une couche fine et uniforme de matériau carboné à la surface des grains. Afin que la composition du matériau rédox ne soit pas affectée par la réaction de pyrolyse, il est judicieux de choisir des compositions dont la pression d'oxygène libérée 15 par le matériau soit suffisamment faible pour éviter l'oxydation du carbone formé par pyrolyse. L'activité de l'oxygène des composés $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$ peut être contrôlée par la teneur en métal alcalin, qui elle-même détermine l'état d'oxydation du ou des éléments de transition contenus dans le matériau et fait partie intégrale de l'invention. Sont particulièrement intéressants les compositions déterminées par les coefficient "a" de la 20 teneur en métal alcalin, permettant de maintenir les états oxydation suivant: Fe^{2+} , Mn^{2+} , V^{2+} , V^{3+} , Ti^{2+} , Ti^{3+} , Mo^{3+} , Mo^{4+} , Nb^{3+} , Nb^{4+} , W^{4+} . D'une manière générale, des pressions d'oxygène de l'ordre 10^{-20} bars à $0^\circ C$ et de 10^{-10} bars à $900^\circ C$ sont suffisamment faibles pour permettre le dépôt de carbone par pyrolyse, la cinétique de formation de carbone en présence de résidu hydrocarbonés dus à la pyrolyse étant plus rapide et moins fortement

activée que la formation d'oxygène à partir matériaux rédox. Il est aussi possible et avantageux de choisir des matériaux dont la pression d'oxygène en équilibre avec le matériau soit inférieur à celle de l'équilibre



5 Dans ce cas, le matériau carboné peut être thermodynamiquement stable vis-à-vis de l'oxyde complexe. Les pressions correspondantes sont par la formule suivante:

$$\ln P(O_2) = \ln P(CO_2) = \frac{94050}{R(273,2 + \theta)}$$

dans laquelle R est la constante des gaz parfaits (1.987 cal.mol⁻¹.K⁻¹), et

θ est la température en °C.

10

Le tableau suivant donne les valeurs des pressions d'oxygène pour quelques températures:

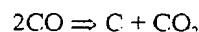
θ (°C)	200	300	400	500
P(CO ₂) = 1 Atm	P(O ₂)	3.5 x 10 ⁻⁴⁴	1.4 x 10 ⁻¹⁶	2.9 x 10 ⁻¹¹
P(CO ₂) = 10 ⁻⁵ Atm	P(O ₂)	3.5 x 10 ⁻⁴⁹	1.4 x 10 ⁻⁴¹	2.9 x 10 ⁻³⁶

θ (°C)	600	700	800	900
P(CO ₂) = 1 Atm	P(O ₂)	2.9 x 10 ⁻²⁴	7.5 x 10 ⁻²²	7.0 x 10 ⁻²⁰
P(CO ₂) = 10 ⁻⁵ Atm	P(O ₂)	2.9 x 10 ⁻²⁹	7.5 x 10 ⁻²⁷	7.0 x 10 ⁻²⁵

15

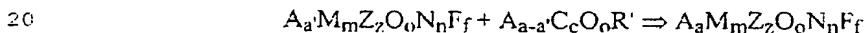
- 8 -

Il est aussi possible d'effectuer le dépôt carboné par la dismutation de l'oxyde de carbone à des températures inférieure à 800°C selon l'équation:



Cette réaction est exothermique mais lente. Les particules d'oxyde complexe peuvent être mises en contact avec le monoxyde de carbone pur ou dilué par un gaz inerte, à des température allant de 100 à 750°C, de préférence de 300 à 650°C. Avantageusement, la réaction est conduite en technique de lit fluidisé, de manière à avoir une grande surface d'échange entre la phase gazeuse et la phase solide. Les éléments et cations des métaux de transition sont des catalyseurs de la réaction de dismutation. Il est à noter que ces éléments sont présents dans l'oxyde complexe. Il peut être intéressant d'ajouter des faibles quantités de sels de fer, nickel, cobalt à la surface des grains, ces éléments étant particulièrement actifs comme catalyseur de la réaction de dismutation.

Dans une variante, le dépôt de matériau carboné peut être effectué simultanément à une variation de la composition en métaux alcalins A. Pour ce faire, un sel d'un acide ou d'un polyacide organique est mélangé avec l'oxyde complexe. Une autre possibilité consiste à partir d'un monomère ou d'un mélange monomère qui sont polymérisés *in situ*. Par pyrolyse, le composé dépose un film de matériau carboné à la surface et le métal alcalin A est incorporé selon l'équation:



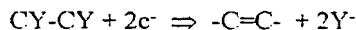
R' étant un radical organique quelconque, éventuellement faisant partie d'une trame polymère.

Parmi les composés susceptibles de permettre cette réaction, on peut citer d'une manière non limitante les sels d'acide carboxyliques tels que les sels des acides oxalique, malonique, succinique, citrique, polyacrylique, polyméthacrylique, benzoïque, phthalique, propiolique, acétylène dicarboxylique, naphtalène di- ou tétracarboxylique, perylène tétracarboxylique, diphénique.

Il est évident que la pyrolyse d'un matériau organique ne contenant pas d'élément alcalin et l'apport de ce dernier par un sel peuvent être combiné afin d'arriver à la stœchiométrie désirée de l'oxyde complexe.

10

Il est aussi possible d'obtenir un dépôt de matériau, spécialement à des températures basses ou moyennes, inférieures à 400°C par réduction de liaisons carbone-halogène selon l'équation:



15

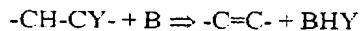
où Y représente un halogène ou un pseudo-halogène. Par pseudo halogène, on entend un radical organique ou inorganique susceptible d'exister sous forme d'ion Y^- et de former le composé protoné correspondant HY. Parmi les halogènes et pseudo-halogènes, on peut citer d'une manière non limitative F, Cl, Br, I, CN, SCN, CNO, OH, N₃, RCO₂, RSO₃, où R représente H ou un radical organique. La formation par réduction de liaison CY est avantageusement effectuée en présence d'éléments réducteurs, parmi lesquels on peut citer le zinc, le magnésium les ions Ti³⁺, Ti²⁺, Sm²⁺, Cr²⁺, V²⁺, les tétrakis(dialkylamino éthylène), les phosphines. Ces réactifs peuvent éventuellement être obtenus ou régénérés par voie électrochimique. Par ailleurs, il peut être avantageux d'utiliser des catalyseurs augmentant la cinétique de réduction. Sont particulièrement efficaces les dérivés du

20

- 10 -

palladium ou du nickel, en particulier sous forme de complexes avec les phosphines ou les composés azotés tel la 2,2'-bipyridine. D'une manière similaire, ces composés peuvent être générés sous forme active par voie chimique en présence de réducteurs, en particulier ceux précités, ou par voie électrochimique. Parmi les composés susceptibles de générer du carbone par réduction, on peut citer les perhalocarbones, en particulier sous forme de polymères, l'hexachlorobutadiène, l'hexachlorocyclopentadiène.

Un autre moyen de libérer du carbone par un procédé à basse température consiste en l'élimination du composé hydrogéné HY, Y étant tel que défini ci-haut, selon 10 l'équation :



Parmi les composés susceptibles de générer du carbone par réduction, on peut citer les composés organiques comportant un nombre équivalent d'hydrogènes et de 15 groupements Y, tels les hydrohalocarbones, en particulier sous forme de polymères, tel que le polyfluorure, polychlorure ou polybromure ou polyacétate de vinylidène, les hydrates de carbones. La déshydro(pseudo)halogénéation peut être obtenue à basse température, incluant la température ambiante, par l'action d'une base susceptible de réagir avec le composé HY pour former un sel. À ce titre, on peut citer les bases 20 tertiaires, amines, amidines, guanidines, imidazoles, les bases inorganiques telles que les hydroxydes alcalins, les composés organométalliques se comportant comme des bases fortes; on peut citer $\text{A}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, le butyl lithium.

Dans les deux dernières méthodes précitées, il peut être avantageux de recuire les matériaux après le dépôt de carbone. Ce traitement permet une amélioration de la structure ou de la cristallinité du carbone. Le traitement peut être effectué de 100 à 800°C, de préférence de 100 à 400°C, ce qui permet d'éviter une éventuelle réduction de l'oxyde complexe par le matériau carboné.

D'une manière générale, il est possible d'obtenir des revêtements de matériau carboné uniforme, assurant une conductivité électronique suffisante, c'est-à-dire au moins du même ordre que la conductivité ionique dans le grain d'oxyde. Les revêtements épais permettent d'obtenir une conductivité suffisante pour que le mélange binaire des grains d'oxyde complexe enrobés de matériau carboné avec l'électrolyte, liquide ou polymère ou le liant inerte macromoléculaire destiné à être imbibé d'électrolyte, soit conducteur par simple contact entre les particules. En général, ce comportement peut s'observer à des fractions volumiques comprises entre 10 et 70%.

15

Il peut être aussi avantageux de choisir des dépôts de matériau carboné suffisamment fin pour ne pas faire obstacle au passage des ions, tout en assurant la répartition du potentiel électrochimique à la surface du grain. Dans ce cas, les mélanges binaires ne possèdent éventuellement pas une conductivité électronique suffisante pour assurer les échanges électroniques avec le support de l'électrode (collecteur de courant). L'ajout d'un tiers composant conducteur électronique, sous forme de poudre fine ou de fibres permet d'obtenir une conductivité macroscopique satisfaisante et améliore les échanges électroniques avec le support de l'électrode. Les noirs de carbone ou les fibres de carbone sont particulièrement avantageux pour cette fonction, et donnent des résultats

- 12 -

satisfaisants à des taux volumiques n'affectant peu ou pas la rhéologie lors de la mise en œuvre de l'électrode du fait de l'existence d'une conductivité électronique à la surface des grains du matériau d'électrode. Des fractions volumiques de 0.5 à 10% sont particulièrement préférées. Les noirs de carbone de type noir de Shawinigan® ou 5 Ketjenblack® sont préférés. Parmi les fibres de carbone, celles obtenues par pyrolyse de polymères tels que le brai, le polyacrylonitrile ainsi que celles obtenues par "cracking" d'hydrocarbures sont préférées.

Il est intéressant, du fait de sa légèreté et de sa malléabilité, d'utiliser 10 l'aluminium comme constituant des collecteurs de courant. Ce métal est néanmoins recouvert d'une couche isolante d'oxyde. Cette couche, qui protège le métal de la corrosion, peut dans certaines conditions augmenter d'épaisseur, ce qui amène une résistance accrue de l'interface, préjudiciable au bon fonctionnement de la cellule électrochimique. Ce phénomène peut être particulièrement gênant et rapide dans le cas 15 où la conductivité électronique est uniquement assurée, comme dans l'art antérieur, par des grains de carbone ayant un nombre de points de contacts limités. L'utilisation, en conjonction avec l'aluminium, des matériaux d'électrode recouverts d'une couche de matériau carboné conducteur permet d'augmenter la surface d'échange aluminium-électrode. Les effets d'une corrosion de l'aluminium sont ainsi annulés ou en tout état de 20 cause, minimisés. Il est possible d'utiliser soit des collecteurs d'aluminium sous forme de feuillards ou éventuellement sous forme de métal déployé ou expansé, ce qui permet un gain de poids. Du fait de propriétés des matériaux de l'invention, même dans le cas d'un métal déployé, les échanges électroniques au niveau du collecteur se font sans surcroît notable de la résistance.

Dans le cas où les collecteurs de courant sont thermiquement stables, il est aussi possible d'effectuer la pyrolyse directement sur le collecteur, de manière à obtenir après dépôt de carbone, un film continu poreux qui peut être infiltré par un liquide conducteur ionique, ou bien par un monomère ou mélange de monomère dont la polymérisation *in situ* génère un électrolyte polymère. La formation de films poreux dans lesquels le revêtement carboné forme une trame sont aisément obtenus dans le cadre de l'invention par pyrolyse d'un composite polymère-oxyde complexe déposé à l'état de film sur un support métallique.

10

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en oeuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en oeuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Matériau d'électrode de type mono ou polyphasé comprenant un oxyde complexe correspondant à la formule générale $A_aM_mZ_nO_oN_pF_r$ dans laquelle:

A est un métal alcalin choisi parmi Li, Na, K;

M est un métal de transition;

Z est un non-métal choisi parmi S, Sc, P, As, Si, Ge, Sn;

O est l'oxygène; N l'azote et F le fluor; et

les coefficients a, m, z, o, n, f ≥ 0 étant choisis de manière à assurer l'électroneutralité, caractérisé en ce qu'un dépôt de matériau carboné conducteur est déposé en surface d'une manière homogène par voie chimique.

2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que le dépôt carboné est obtenu par pyrolyse d'une matière organique, en particulier un polymère.

3. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que la valeur du coefficient "a" est choisie pour l'élaboration du revêtement carboné de manière à ce que la pression d'oxygène en équilibre avec le matériau soit inférieure à 10^{-20} à 0°C et de 10^{-10} à 900°C.

4. Matériau selon la revendication 3 caractérisé en ce que la pression d'oxygène en équilibre avec le matériau est inférieure à la pression d'oxygène correspondant à l'équilibre $C + O_2 \Leftrightarrow CO_2$ dans la zone de température de 100 à 900 °C, de préférence de 200 à 750°C.

- 15 -

5. Matériau selon les revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les éléments de transition sont présents aux états d'oxydation suivants : Fe²⁺, Mn²⁺, V²⁺, V³⁺, Ti²⁺, Ti³⁺, Mo³⁺, Mo⁴⁺, Nb³⁺, Nb⁴⁺, W⁴⁺.

6. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que le précurseur d'un matériau carboné est un polymère.

7. Matériau selon la revendication 6 caractérisé en ce que le polymère est choisi parmi les polyoléfines, les polybutadiènes, l'alcool polyvinyle, les produits de condensation des phénols, y compris ceux à noyaux condensés, avec le formaldéhyde, les polymères dérivés de l'alcool furfurylique, les polymères dérivés du styrène, du divinylbenzène, de l'acrylonitrile, de l'acétate de vinyle, la cellulose, l'amidon et ses esters.

8. Procédé de dépôt du matériau carboné conducteur selon la revendication 6 caractérisé en ce que le polymère ou le mélange de polymères est dispersé avec l'oxyde complexe A_xM_mZ_nO_oN_pF_f soit mécaniquement à l'état solide ou à partir d'une solution contenant le polymère ou le mélange de polymères et le solvant évaporé ou dilué dans un nonsolvant du ou des polymères et que la pyrolyse est effectuée sous vide ou sous atmosphère d'un gaz non réactif tel que l'hélium, l'argon, l'azote, le dioxyde de carbone.

9. Procédé de dépôt du matériau carboné conducteur selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'un monomère ou mélange de monomères est additionné à l'oxyde complexe A_xM_mZ_nO_oN_pF_f mécaniquement à l'état solide ou à partir d'une solution suivi

d'une polymérisation, et que la pyrolyse est effectuée sous vide ou sous atmosphère d'un gaz non réactif tel que l'hélium, l'argon, l'azote, le dioxyde de carbone.

10. Procédé de dépôt du matériau carboné conducteur selon la revendication 1
5 caractérisé en ce que la source de carbone est le monoxyde de carbone CO seul ou en mélange avec un gaz inerte, et que le dépôt est obtenu par l'équilibre de dismutation $2 \text{CO} \Rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, à une température inférieure à 900°C , de préférence inférieure à 750°C , éventuellement en présence d'un catalyseur tel que les dérivés du fer, du cobalt, du nickel.

10 11. Procédé de dépôt du matériau carboné conducteur selon la revendication 1
caractérisé en ce qu'il est obtenu à basse température, de préférence inférieure à 250°C , et que la source de carbone est un composé organique donnant cet élément par réduction de liaisons CY ou par élimination du composé hydrogéné HY dans lequel Y représente un halogène ou pseudo-halogène.

15 12. Procédé de dépôt du matériau carboné conducteur selon la revendication 11
caractérisé en ce que la réduction des liaisons CY est effectuée en présence d'un catalyseur tel qu'un complexe du palladium ou du nickel avec les phosphines ou les aza-aromatiques tels que les bipyridines ou que l'élimination de HY est obtenue
20 thermiquement ou catalysée par une base organique.

13. Procédé de dépôt du matériau carboné conducteur selon la revendication 11 en ce que Y comprend Cl, Br, RCO_2 , RO où R est un groupement organique de 1 à 8 atomes de carbone.

14. Procédé de préparation du matériau d'électrode selon la revendication 1 caractérisé en ce que le dépôt est fait par pyrolyse à partir d'un dérivé organique d'un métal alcalin A apportant la fraction a-a' du métal alcalin à partir de l'oxyde complexe 5 $A_a M_m Z_n O_o N_p F_f$ de manière à laisser par pyrolyse un dépôt carboné à la surface de l'oxyde complexe dont la composition devient $A_a M_m Z_n O_o N_p F_f$, tel que $a-a' > 0$.

15. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que la teneur massique finale en matériau carboné est comprise entre 0.1 et 55%.

10

16. Matériau selon la revendication 15 caractérisé en ce que la teneur massique finale en matériau carboné est comprise entre 0.2 et 15%.

15

17. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend un oxyde complexe choisi parmi les sulfates, phosphates, silicates, oxysulfates, oxyphosphates, oxysilicates ou leurs mélanges doubles d'un métal de transition et de lithium, leurs mélanges ou solutions solides.

20

18. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il correspond à la formule générale $Li_{1-x}MP_{1-x}Si_xO_4$ ou $Li_{1+x,y}MP_{1-x}Si_xO_{4-y}F_y$ dans laquelle $0 \leq x, y \leq 1$ et M comprend Fe or Mn.

- 18 -

19. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'oxyde complexe correspond à la formule générale $Li_{3-x+z}M_x(P_{1-x-z}S_xSi_zO_4)_3$, dans laquelle M et x sont tels que définis précédemment et $z \leq 1$.

5 20. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'oxyde complexe correspond à la formule générale $Li_{3-w-x+z}V_{2-x-w}Fe_wTi_w(P_{1-x-z}S_xSi_zO_4)_3$, dans laquelle $0 \leq x; w \leq 2$; $0 \leq x$ and $z \leq 1$.

10 21. Cellule électrochimique caractérisée en ce qu'au moins une électrode comprend au moins un matériau selon la revendication 1.

15 22. Cellule électrochimique selon la revendication 21 caractérisée en ce qu'elle fonctionne comme batterie primaire ou secondaire, super capacité, ou système de modulation de la lumière dit électrochrome.

20 23. Cellule selon la revendication 22 qui est une batterie primaire ou secondaire caractérisée en ce que l'électrolyte est un polymère, solvatant ou non, éventuellement plastifié ou gélifié par un solvant polaire contenant en solution un ou plusieurs sels métalliques, en particulier un sel de lithium.

24. Cellule selon la revendication 22 qui est une batterie primaire ou secondaire caractérisée en ce que l'électrolyte est un liquide polaire immobilisé dans un séparateur microporeux, en particulier une polyoléfine, un polycster, des nanoparticules de silice, d'alumine ou d'aluminate de lithium $LiAlO_2$.

25. Cellule selon la revendication 23 ou 24 dans laquelle un des scs métallique est un sel de lithium.

26. Cellule selon la revendication 23 qui est une batterie primaire ou secondaire caractérisée en ce que le polymère contenant un sel et éventuellement un liquide polaire est formé à partir d'unités oxyéthylène, oxypropylène, acrylonitrile, fluorure de vinylidène, des esters de l'acide acrylique ou métacrylique, les esters de l'acide itaconique avec des groupements alkyles ou oxaalkyles, en particuliers dérivés de l'oxyde d'éthylène.

10

26. Cellule selon la revendication 23, 24, 25 ou 26 caractérisée en ce que le liquide polaire est choisi parmi les carbonates cycliques ou linéaires, les formiate d'alkyle, les alpha-oméga éthers des oligoéthylène glycols, la N-méthylpyrrolidinone, la gamma-butyrolactone, les tétraalkylsulfamides et leurs mélanges.

15

27. Cellule selon l'une quelconque des revendications 21 à 26 dans laquelle le collecteur de courant de l'électrode contenant le matériau d'électrode est en aluminium, éventuellement sous forme de métal déployé ou expansé.